métamorphiques, et mûrit jusqu'à 3,500 ou 3,700 mètres, suivant l'exposition.

Cet énorme massif n'a donc nullement l'aspect désolé qu'on aurait pu supposer d'après sa grande élévation; au contraire, il est d'une incomparable beauté par la puissance de ses chaînes et l'étonnante vigueur de sa végétation.

Contribution à l'étude de la constitution des acides oléiques et stéaroliques,

par MM. A. Arnaud et V. Hasenfratz.

La place de la double liaison éthylénique dans la formule de constitution attribuée à l'acide oléique $C^{18}H^{34}O^2$ a été déterminée par les recherches d'Overbeck[1] et de Limpach[2], qui ont montré successivement que l'acide oléique dibromé donnait, par traitement avec la potasse alcoolique, l'acide stéarolique $C^{18}H^{32}O^2$, contenant deux atomes d'hydrogène en moins que l'acide oléique et possédant une triple liaison acétylénique, comme le confirme la formation de l'acide stéarolique tétrabromé.

D'ailleurs l'acide élaïdique $C^{18}H^{34}O^2$, isomère stéréochimique de l'acide oléique, traité dans les mêmes conditions, conduit aussi à l'acide stéarolique.

Si l'on admet que la triple liaison de l'acide stéarolique se trouve à la place de la double liaison des acides oléique et élaïdique, on comprend aisément l'importance qu'il y avait à connaître la constitution de l'acide stéarolique. Oxydé par l'acide azotique, l'acide stéarolique donne naissance à l'acide stéaroxylique $C^{18}H^{32}O^4$, qui renferme deux CO cétoniques, ainsi qu'il résulte des recherches de Limpach[2]; une oxydation plus complète fournit les acides pélargonique $C^9H^{18}O^2$ et azélaïque $C^9H^{16}O^4$, par rupture de la chaîne linéaire constitutive de l'acide stéarolique, entre les 9e et 10e atomes de carbone, là où se trouve le point faible caractérisé par la triple liaison :

$$CH^3\text{–}(CH^2)^7\text{–}\underset{10}{C}{\equiv}\underset{9}{C}\text{–}(CH^2)^7\text{–}CO^2H \quad \textit{acide stéarolique}$$

d'où dérivent :

$$CH^3\text{–}(CH^2)^7\text{–}CO\,\vdots\,CO\text{–}(CH^2)^7\text{–}CO^2H \quad \textit{acide stéaroxylique,}$$

puis

$$CH^3\text{–}(CH^2)^7\text{–}CO^2H \quad \textit{acide pélargonique}$$

et

$$CO^2H\text{–}(CH^2)^7\text{–}CO^2H \quad \textit{acide azélaïque.}$$

(1) Overbeck, *Annalen der Chemie*, t. 140, p. 49.

(2) Limpach, *Annalen der Chemie*, t. 190, p. 297.

On est naturellement conduit à admettre pour les acides oléique et élaïdique la formule :

$$CH^3-(CH^2)^7-\underset{10}{CH}=\underset{9}{CH}-(CH^2)^7-CO^2H$$

La constitution de l'acide stéarolique a été magistralement confirmée par les travaux de Baruch[1]. Celui-ci, par l'acide sulfurique concentré, transforme l'acide stéarolique en acide cétostéarique $C^{18}H^{34}O^3$, qui, traité par l'hydroxylamine, donne l'oxime correspondante. L'oxime, soumise à l'action de l'acide sulfurique concentré, à la température de 100°, subit une transposition moléculaire (réaction de Beckmann) et fournit deux acides amidés qui, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré à 180°-200°, se scindent en quatre produits de constitution connue : *octylamine* $C^8H^{17}NH^2$, *acide sébacique* $C^{10}H^{18}O^4$, *acide pélargonique* $C^9H^{18}O^2$ et *acide aminononoïque* $C^9H^{17}O^2NH^2$.

On peut se rendre compte de la formation de ces composés par l'examen des formules suivantes :

$CH^3-(CH^2)^7-C{\equiv}C-(CH^2)^7-CO^2H$ *acide stéarolique ;*

$CH^3-(CH^2)^7-CO-CH^2-(CH^2)^7-CO^2H$ *acide cétostéarique ;*

$CH^3-(CH^2)^7-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH^2-(CH^2)^7-CO^2H$ *acide cétoximestéarique,*

qui fournit deux acides amidés, par transposition moléculaire :

(1) $CH^3-(CH^2)^7-NH-CO-(CH^2)^8-CO^2H$

(2) $CH^3-(CH^2)^7-CO-NH-(CH^2)^8-CO^2H$

L'acide amidé (1) donne par hydrolyse :

$CH^3-(CH^2)^7-NH^2$ *octylamine*

$CO^2H-(CH^2)^8-CO^2H$ *acide sébacique*

L'acide amidé (2) fournit :

$CH^3-(CH^2)^7-CO^2H$ *acide pélargonique.*

et $NH^2-(CH^2)^8-CO^2H$ *acide 9-aminononoïque* ou *9-aminopélargonique.*

L'obtention de ces différents produits confirme donc que la triple liaison de l'acide stéarolique est placée entre les 9e et 10e atomes de carbone.

Il en résulte pour l'acide oléique la formule suivante :

$$CH^3-(CH^2)^7-CH=CH-(CH^2)^7-CO^2H$$

(1) Baruch, *Berichte*, t. 27, p. 173.

Depuis ces recherches, Saytzeff a proposé pour l'acide oléique une formule toute différente, dans laquelle la double liaison serait placée entre les 3e et 4e atomes de carbone. Il appuie son hypothèse sur les faits suivants : l'acide iodhydrique naissant, produit par l'action de l'eau sur l'iodure de phosphore, se combine à l'acide oléique en donnant l'acide *iodostéarique* $C^{18}H^{35}O^{2}I$; ce dernier, traité par la potasse alcoolique, fournit un mélange d'acide oléique et d'un nouvel acide, appelé par Saytzeff *acide isooléique*, isomère de l'acide oléique. L'acide isooléique ne peut se confondre avec l'acide élaïdique, tant par sa forme cristalline que par son produit d'oxydation, un acide dioxystéarique fondant à 78°-79°, d'après Saytzeff.

De plus, en traitant l'acide isooléique successivement par l'acide iodhydrique et la potasse alcoolique, on n'obtient plus un mélange de deux acides, mais on retrouve intégralement l'acide isooléique primitif. Ces faits ont conduit Saytzeff à adopter pour l'acide oléique la formule :

$$CH^3{-}(CH^2)^{13}{-}\underset{4}{CH}{=}\underset{3}{CH}{-}CH^2{-}CO^2H$$

la double liaison étant placée entre les 3e et 4e atomes de carbone. L'acide iodostéarique serait alors représenté par

$$CH^3{-}(CH^2)^{13}{-}CH^2{-}CHI{-}CH^2{-}CO^2H$$

lequel, sous l'action de la potasse alcoolique, perdrait HI, l'atome d'hydrogène étant emprunté à l'un ou à l'autre des CH^2 voisins de CHI, ce qui expliquerait la formation de l'acide oléique régénéré :

$$CH^3{-}(CH^2)^{13}{-}\underset{4}{CH}{=}\underset{3}{CH}{-}CH^2{-}CO^2H$$

et du nouvel acide isooléique de Saytzeff :

$$CH^3{-}(CH^2)^{13}{-}CH^2{-}\underset{3}{CH}{=}\underset{2}{CH}{-}CO^2H$$

différant du premier par le déplacement de la double liaison vers le carboxyle.

L'acide isooléique traité par l'acide iodhydrique naissant fournit un acide iodostéarique $CH^3{-}(CH^2)^{13}{-}CH^2{-}CH^2{-}CHI{-}CO^2H$ qui, désiodé par la potasse alcoolique, ne régénère que l'acide isooléique primitif, puisque l'atome d'hydrogène nécessaire à la formation de HI ne peut être emprunté qu'au seul CH^2 voisin de CHI.

Quelque ingénieuse que soit l'hypothèse de Saytzeff, il est clair que tout dépend de l'existence de l'acide isooléique.

Or les récentes recherches de MM. Arnaud et Posternak[1] ont montré que le soi-disant acide isooléique n'était pas une individualité chimique,

(1) Arnaud et Posternak, *Comptes rendus*, t. 150, p. 1525.

mais un mélange fort complexe renfermant au moins trois acides : l'acide élaïdique ordinaire Δ_{9-10}, un acide élaïdique Δ_{8-9} et l'acide oxystéarique $C^{18}H^{36}O^3$, fusible à 83°-84°.

Dans ces conditions, il y a lieu de rejeter l'hypothèse de Saytzeff qui rendait d'ailleurs inexplicables les résultats des recherches antérieures sur la constitution de l'acide oléique.

Cependant il restait un fait paraissant en désaccord avec la formule de l'acide stéarolique généralement admise : Hazura et Grüssner[1], ayant oxydé cet acide, non plus par l'acide azotique, mais par le permanganate de potassium, avaient obtenu une quantité relativement considérable d'*acide subérique* $C^8H^{14}O^4$. Ce fait semblait, à première vue, impliquer une certaine indécision quant à la place de la triple liaison de l'acide stéarolique où se produit la rupture de la chaîne lors de l'oxydation nitrique.

Nous avons repris cette question et nous avons réussi à montrer que la production d'acide subérique est facilement explicable lors de l'oxydation de l'acide stéarolique au moyen de permanganate de potassium. La nature des divers acides résultant de cette oxydation et isolés par nous apporte une nouvelle confirmation de la formule admise pour l'acide stéarolique et par suite pour l'acide oléique. Nous avons étendu nos recherches à l'étude des produits d'oxydation de l'acide taririque, isomère naturel de l'acide stéarolique, et nous avons établi que les acides formés dans les mêmes conditions répondaient exactement à ceux que faisait prévoir le mécanisme de l'oxydation permanganique de l'acide stéarolique.

Oxydation de l'acide stéarolique. — On dissout, d'une part, 340 grammes de permanganate de potassium dans 5 litres d'eau chaude; d'autre part, 100 grammes d'acide stéarolique dans 650 centimètres cubes d'eau rendue alcaline par 27 grammes de potasse caustique. La deuxième solution est versée dans la première. Au bout d'une demi-heure, la coloration rouge du permanganate a disparu. On fait bouillir et on sépare par filtration l'oxyde de manganèse formé. La liqueur alcaline, concentrée au bain-marie, est additionnée de 131 grammes d'acide sulfurique, dilué dans son volume d'eau. On constate un dégagement d'anhydride carbonique. Après refroidissement on recueille le précipité formé. On le met en suspension dans 500 centimètres cubes d'eau et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Les acides liquides insolubles (38 grammes) qui passent à la distillation constituent les acides *monobasiques* $C^nH^{2n}O^2$. Les acides solubles (53 grammes) qui se déposent cristallisés, après refroidissement du liquide contenu dans le ballon distillatoire, sont formés par les acides *bibasiques* $C^nH^{2n-2}O^4$.

Acides monobasiques. — Les sels de baryum de ces acides renferment 31.04 p. 100 de baryum alors que la théorie exige 30.43 p. 100 pour le

(1) Hazura et Grüssner, *Monatshefte der Chemie*, t. IX, p. 952.

pélargonate $(C^9H^{17}O^2)^2Ba$ et 32.45 p. 100 pour le caprylate $(C^8H^{15}O^2)^2Ba$. Ce résultat indique que les acides monobasiques résultant de l'oxydation de l'acide stéarolique sont un mélange d'acide caprylique et d'acide pélargonique, où domine ce dernier.

Le principe de la séparation des deux acides repose sur la différence de solubilité dans l'eau de leurs sels de baryum. Le caprylate, plus soluble, reste dans les eaux mères, tandis que le pélargonate se dépose cristallisé par refroidissement des solutions aqueuses, saturées à l'ébullition. Une deuxième cristallisation donne le pélargonate de baryum pur.

Analyse : substance, 0 gr. 3681 ; CO^3Ba, 0 gr. 1611 ; Ba trouvé, 30.64 p. 100; calculé pour $(C^9H^{17}O^2)^2Ba$, 30.43 p. 100.

Le sel, décomposé par l'acide chlorhydrique en présence de l'eau, donne un acide liquide insoluble qui, lavé, séché et analysé, a la composition de l'acide *pélargonique* $C^9H^{18}O^2$.

Analyse : substance, 0 gr. 2356; CO^2, 0 gr. 5879; H^2O, 0 gr. 2391. Trouvé : C p. 100, 68.05; H p. 100, 11.27. Calculé pour $C^9H^{18}O^2$: C p. 100, 68.35; H p. 100, 11.39.

En faisant cristalliser dans l'eau, à plusieurs reprises, la partie la plus soluble des sels de baryum, on obtient le caprylate de baryum pur.

Analyse : substance, 0 gr. 3299; CO^3Ba, 0 gr. 1535; Ba trouvé, 32,38 p. 100; calculé pour $(C^8H^{15}O^2)^2Ba$, 32.45 p. 100.

L'acide liquide insoluble, régénéré du sel de baryum, a la composition de l'acide *caprylique* $C^8H^{16}O^2$.

Analyse : substance, 0 gr. 1980; CO^2, 0 gr. 483; H^2O, 0 gr. 195. Trouvé C p. 100, 66.53; H p. 100, 10.94. Calculé pour $C^8H^{16}O^2$: C p. 100, 66.66; H p. 100, 11.11.

Acides bibasiques. — Les acides bibasiques, solubles dans l'eau, sont un mélange d'acide subérique et d'acide azélaïque. Quand on épuise ce mélange, à plusieurs reprises, par l'éther froid, l'acide azélaïque passe dans ce dissolvant. En faisant cristalliser deux ou trois fois dans l'eau l'acide non dissous dans l'éther, on obtient de longues aiguilles aplaties, fondant à 140° : c'est l'*acide subérique* $C^8H^{14}O^4$.

Analyse : substance, 0 gr. 2099; CO^2, 0 gr. 5859; H^2O, 0 gr. 2073. Trouvé C p. 100, 54.93; H p. 100, 7.92. Calculé pour $C^8H^{14}O^4$: C p. 100, 55,17; H p. 100, 8,05.

Par cristallisation répétée dans l'eau des acides bibasiques solubles dans l'éther on obtient des lamelles blanches fondant à 106° : c'est *l'acide azélaïque* $C^9H^{16}O^4$.

Analyse : substance, 0 gr. 237: CO^2, 0 gr. 499; H^2O, 0 gr. 1805. Trouvé C p. 100, 57.42; H p. 100, 8.46. Calculé pour $C^9H^{16}O^4$: C p. 100, 57.45; H p. 100, 8,51.

Oxydation de l'acide taririque. — On dissout 340 grammes de permanganate de potassium dans 3 litres d'eau tiède et on verse la liqueur, en une seule fois, dans la solution de 100 grammes d'acide taririque pur, obtenue au moyen de 2 litres d'eau contenant 27 grammes de potasse caustique. Cette oxydation provoque une légère élévation de température, même dans les conditions de dilution dans lesquelles on opère. On laisse quelques heures au repos, puis on fait bouillir et on sépare par filtration, l'oxyde de manganèse formé. Le liquide alcalin est additionné de 131 grammes d'acide sulfurique, étendu de son volume d'eau. Les acides gras d'oxydation sont mis en liberté, ceux de la série $C^nH^{2n}O^2$, insolubles, forment une couche huileuse surnageante et ne tardent pas à se figer; le liquide aqueux sous-jacent retient en solution les acides bibasiques de la série $C^nH^{2n-2}O^4$.

Acides monobasiques. — Les acides insolubles sont recueillis et lavés, à plusieurs reprises, avec de l'eau chaude; on les sépare après refroidissement. Leur poids est de 51 grammes et leur point de fusion de 28°-30° : le rendement est donc de 51 p. 100 par rapport au poids d'acide taririque employé.

Les acides monobasiques bruts fournissent un sel de baryum qui contient 25.9 p. 100 de baryum, ce qui indique bien que c'est un mélange de laurate et d'undécylate de baryum dans lequel domine le laurate. [Calculé pour le laurate $(C^{12}H^{23}O^2)^2Ba$, 25.6 p. 100, Ba; pour l'undécylate $(C^{11}H^{21}O^2)^2Ba$, 27.07 p. 100, Ba.]

L'acide laurique est l'homologue immédiatement supérieur de l'acide undécylique, et ces deux acides possèdent par conséquent des propriétés très voisines; il en est de même de leurs sels : aussi la séparation de ces corps est-elle assez difficile à réaliser. Cependant on isole l'acide laurique à l'état de pureté de la manière suivante, basée sur la cristallisation et la purification des parties les moins solubles dans l'alcool des sels de magnésium et de baryum. Les acides gras bruts sont dissous dans l'alcool chaud, la solution est neutralisée par la quantité nécessaire d'ammoniaque, puis traitée par une solution alcoolique chaude d'acétate de magnésium ou d'acétate de baryum, contenant la quantité suffisante de l'un de ces sels pour saturer la moitié de l'acide gras dissous. Par refroidissement la plus grande partie du laurate de magnésium ou de baryum qui a pris naissance cristallise.

On recueille les cristaux, on régénère l'acide gras et on le transforme de nouveau en sel de magnésium ou de baryum et ainsi de suite, deux ou trois fois; finalement on isole un acide régénéré qui fond vers 38°-39°. La dernière purification s'obtient en faisant dissoudre le laurate de baryum, encore impur, dans une grande quantité d'eau bouillante. Les cristaux qui se déposent, à froid, en écailles brillantes, sont constitués par du laurate de baryum pur, donnant un *acide laurique* fondant à 43° 5.

Analyse I : substance, 0 gr. 299; CO^2, 0 gr. 5896; H^2O, 0 gr. 240. Trouvé C p. 100, 53.75 : H p. 100, 8.88. Calculé pour $(C^{12}H^{23}O^2)^2Ba$: C p. 100, 53.79; H p. 100, 8.59.

Analyse II : substance, 0 gr. 409; CO^3Ba, 0 gr. 151. Ba trouvé : 25.67 p. 100. Calculé pour $(C^{12}H^{23}O^2)^2Ba$, 25.66 p. 100.

Pour séparer l'acide undécylique, le mieux est de commencer par distiller les acides gras bruts, dans le vide et sous pression réduite, en mettant à part les premières portions distillées, qui renferment la majeure partie de l'acide undécylique. Par exemple, en distillant les acides gras de l'oxydation précédente, sous la pression réduite de 11-12 millimètres de mercure, on obtient les fractions suivantes :

1re fraction, distillant entre 160°–170°, peu abondante;
2e fraction, distillant entre 170–180°, abondante; P. F. des acides distillés : 29°5–30°;
3e fraction, distillant entre 180°–190°, abondante; P. F. 31°–31°5;
4e fraction, distillant entre 190°–210°, peu abondante; P. F. 32°;
5e fraction, distillant entre 210°–225°, peu abondante; P. F. 32°–33°;
6e fraction, distillant entre 225°–240°, abondante; P. F. 32°–33°.

En prenant les deux premières fractions distillées, dont le point de fusion est compris entre 29° 5 et 31° 5, et en préparant les sels de magnésium ou de baryum, comme il a été déjà indiqué, on sépare les premières cristallisations qui donnent un sel magnésien ou barytique dont l'acide gras régénéré fond à 34 degrés. On récupère l'acide gras des eaux mères alcooliques et on le transforme de nouveau en sel magnésien. Les derniers cristaux obtenus fournissent un acide régénéré fondant à 26°-26° 5, qui, amené à l'état de sel de baryum, donne des cristaux qui contiennent finalement 26.68 p. 100 de baryum, alors que l'undécylate de baryum pur devrait en contenir 27.07 p. 100. Cette purification implique une grande perte de produits qui restent dans les eaux mères; on ne peut donc arriver à une purification complète, mais cet acide gras, régénéré du sel à 26.68 p. 100 de baryum, correspond déjà à l'*acide undécylique* presque pur : il fond à 27°–29°, au lieu de fondre nettement à 28° 5, et sa composition élémentaire est satisfaisante.

Analyse : substance, 0 gr. 2343; CO^2, 0 gr. 6098; H^2O, 0 gr. 2439. Trouvé C p. 100, 70.95; H p. 100, 11.56. Calculé pour $C^{11}H^{22}O^2$: C p. 100, 70.96; H p. 100, 11.82.

Acides bibasiques. — Ceux-ci sont restés en solution dans le liquide aqueux duquel on a séparé les acides gras insolubles; on concentre de manière à isoler la plus grande partie du sulfate de potassium qu'il renferme : ce sel, très peu soluble à froid, cristallise; on l'essore et le liquide clair est traité par un excès d'eau de baryte; il se sépare une certaine quantité de

sulfate de baryum insoluble. Le liquide, soumis à l'ébullition, laisse déposer l'adipate de baryum, à l'état cristallin, presque insoluble dans l'eau bouillante; on filtre bouillant et on sépare ainsi ce sel. Le liquide filtré chaud, contenant du glutarate de baryum, est additionné environ du tiers de son volume d'alcool concentré. Par refroidissement, on obtient une magnifique cristallisation de glutarate de baryum. Les glutarate et adipate de baryum sont aisément purifiables par cristallisation. On peut encore faire cristalliser les acides correspondants et obtenir ainsi l'*acide glutarique* et l'*acide adipique* à l'état de pureté. Les analyses ont donné des résultats satisfaisants.

Analyse : adipate de baryum cristallisé, séché à 135°, 0 gr. 985; CO^3Ba, 0 gr. 688. Trouvé Ba, 48.65 p. 100. Calculé pour $C^6H^8O^4Ba$, 48.75 p. 100.

L'acide régénéré fond à 149 degrés, point de fusion de l'acide adipique pur $C^6H^{10}O^4$.

Analyse : glutarate de baryum cristallisé, séché à l'air entre des feuilles de papier à filtrer. Substance, 1 gramme; perte en eau à 135°, 0 gr. 249. Trouvé H^2O p. 100, 24.9. Calculé pour $C^5H^6O^4Ba$, $5H^2O$, H^2O p. 100, 25.18.

Substance, 1 gramme; CO^3Ba, 0 gr. 551. Trouvé Ba, p. 100, 38.23. Calculé pour $C^5H^6O^4Ba$, $5H^2O$, Ba 38.37 p. 100.

Le rendement en acides bibasiques (glutarique et adipique) est d'environ 25 grammes pour l'expérience précédente.

Il est à remarquer que les acides pélargonique et subérique sont les principaux produits d'oxydation de l'acide stéarolique; les acides caprylique et azélaïque représentent seulement le quart des acides obtenus.

Dans le cas de l'acide taririque, les poids des acides laurique et glutarique, d'une part, et les poids des acides undécylique et adipique, d'autre part, sont approximativement dans le rapport de 4 à 1. Les rendements en acide glutarique et subérique sont si satisfaisants qu'on pourrait utiliser ces réactions pour la préparation de ces corps.

Les recherches d'Overbeck [1], de Hazura et Grüssner [2] et de l'un de nous [3] ont établi que l'oxydation ménagée des acides stéarolique et taririque conduit aux acides dicétoniques correspondants :

$$CH^3-(CH^2)^7-CO-CO-(CH^2)^7-CO^2H \text{ acide stéaroxylique,}$$
$$CH^3-(CH^2)^{10}-CO-CO-(CH^2)^4-CO^2H \text{ acide taroxylique.}$$

En tenant compte de ces résultats, nous pouvons interpréter l'obtention des acides que nous avons isolés de la manière suivante : l'excès de permanganate de potassium transforme en anhydride carbonique CO^2 l'un des CO des acides dicétoniques.

(1) Overbeck, *Annalen der Chemie*, t. 140, p. 62.
(2) Hazura et Grüssner, *Monatshefte der Chemie*, t. IX, p. 952.
(3) Arnaud, *Comptes rendus*, t. 134, p. 547.

Si le CO le plus rapproché du carboxyle est oxydé (réaction principale), on a :

Avec l'acide stéaroxylique. { l'acide pélargonique $CH^3-(CH^2)^7-CO^2H$; l'acide subérique $CO^2H-(CH^2)^6-CO^2H$;

Avec l'acide taroxylique. . { l'acide laurique $CH^3-(CH^2)^{10}-CO^2H$; l'acide glutarique $CO^2H-(CH^2)^3-CO^2H$.

Si le CO le plus éloigné du carboxyle est oxydé, on a :

Avec l'acide stéaroxylique. { l'acide caprylique $CH^3-(CH^2)^6-CO^2H$: l'acide azélaïque $CO^2H-(CH^2)^7-CO^2H$;

vec l'acide taroxylique. . { l'acide undécylique $CH^3-(CH^2)^9-CO^2H$; l'acide adipique $CO^2H-(CH^2)^4-CO^2H$.

En résumé, l'acide azotique détermine la rupture de la chaîne entre les deux CO des acides dicétoniques qui représentent le premier stade d'oydation des acides acétyléniques, tandis que le permanganate de potassium brise cette chaîne en trois fragments, l'un des CO s'éliminant à l'état d'anhydride carbonique CO^2.

De tous ces faits il résulte que la triple liaison de l'acide stéarolique est bien placée entre les 9e et 10e atomes de carbone et que sa formule doit être représentée par :

$$CH^3-(CH^2)^7-C\equiv C-(CH^2)^7-CO^2H.$$

Cette hypothèse est d'accord avec les travaux d'Overbeck, Limpach, Baruch et les nôtres.

L'acide isooléique de Saytzeff n'étant pas une espèce chimique, l'hypothèse faite par ce savant sur la constitution de l'acide oléique ne doit pas être prise en considération et par suite l'acide oléique doit être représenté par

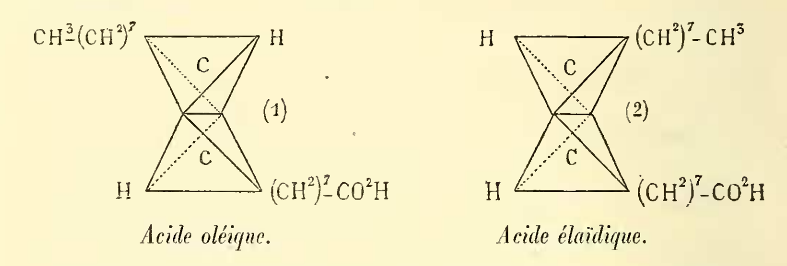
$$CH^3-(CH^2)^7-CH=CH-(CH^2)^7-CO^2H. \qquad (I)$$

Or on sait que l'acide élaïdique a la même formule brute que l'acide oléique et donne, comme celui-ci, par l'action successive du brome et de la potasse alcoolique, l'acide stéarolique. Il faut donc attribuer à l'acide élaïdique la même formule plane que celle de l'acide oléique.

Des considérations d'ordre stéréochimique [1] permettent de figurer la formule (I) de deux façons différentes en s'appuyant sur les faits suivants : l'acide oléique et l'acide élaïdique donnent avec le brome deux acides bibromés $C^{18}H^{34}O^2Br^2$ qui, par la potasse alcoolique, à froid, perdent une molécule d'acide bromhydrique et se transforment en acides monobromés

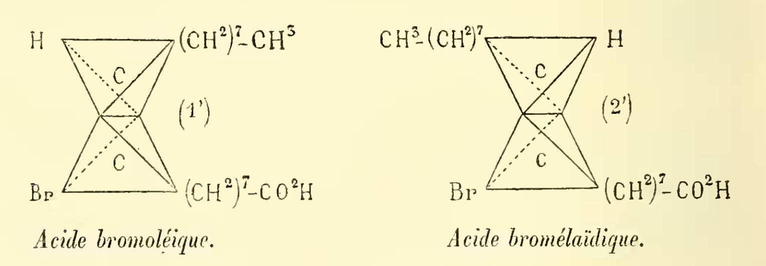
[1] Wislicenus, *Ueber die räumliche Anordnung der Atome* (1889).

correspondants $C^{18}H^{33}O^{2}Br$. Mais tandis que l'acide monobromoléique fournit l'acide stéarolique sous l'action de la potasse alcoolique à 120 degrés, l'acide monobromélaïdique ne subit la même réaction qu'à la température de 160 degrés. Cette différence, de nature expérimentale, a permis de fixer les formules des acides stéréoisomères.



Acide oléique. *Acide élaïdique.*

En effet, si aux formules dérivées de (1) et (2), représentant les composés dibromés des acides oléique et élaïdique, on enlève une molécule d'acide bromhydrique, on est conduit aux deux représentations suivantes des acides monobromés, en raison de la mobilité des deux atomes de carbone, due à la disparition de la double liaison.



Acide bromoléique. *Acide bromélaïdique.*

Grâce à la proximité des deux atomes de brome et d'hydrogène dans la formule (1'), l'élimination de l'acide bromhydrique doit se faire facilement; il n'en est pas de même dans la formule (2'), où ces deux atomes sont plus distants l'un de l'autre. L'acide bromoléique, qui se débrome aisément à 120 degrés, devra donc être représenté par (1'), tandis que l'acide bromélaïdique, qui perd son brome difficilement, même à 160 degrés, sera figuré par (2'). Or (1') et (2') proviennent respectivement de (1) et (2) et par suite (1) sera la formule de l'acide oléique et (2) celle de l'acide élaïdique.

Si l'acide isooléique de Saytzeff ne constitue pas une individualité chimique, il ne faut pas conclure à la non-existence d'acides oléiques isomères de l'acide oléique ordinaire Δ_{9-10}, en dehors, bien entendu, des acides élaïdiques correspondants, leurs stéréoisomères. On conçoit très facilement toute une série d'acides oléiques dans lesquels la double liaison (désignée

par Δ), du groupement –CH=CH–, puisse être placée différemment, de $\Delta_{2\text{-}3}$ à $\Delta_{16\text{-}17}$, dans la chaîne linéaire oléique.

À tous ces acides se rattachent évidemment des dérivés acétyléniques dont la triple liaison (désignée par T) occupe la place de la double liaison des acides oléiques. Déjà l'acide taririque $T_{6\text{-}7}$ est un de ces acides stéaroliques, auquel correspond l'acide taroléique $\Delta_{6\text{-}7}$, non encore préparé.

Ponzio[1], puis Le Sueur[2] ont aussi isolé, par une tout autre méthode, l'acide oléique $\Delta_{2\text{-}3}$, en débromant par la potasse alcoolique l'acide α–bromostéarique. Arnaud et Posternak[3] ont indiqué une méthode générale d'obtention des acides stéaroliques et ont préparé les acides $T_{8\text{-}9}$ et $T_{10\text{-}11}$ en partant de l'acide stéarolique ordinaire $T_{9\text{-}10}$. À ces acides nouveaux correspondent encore les acides oléiques $\Delta_{8\text{-}9}$ et $\Delta_{10\text{-}11}$.

Par ces exemples nous voyons que l'on pourrait déjà préparer quatre acides oléiques isomères alors que la théorie prévoit 15 acides oléiques (caractérisés par –CH=CH–), différant seulement entre eux par la position de la double liaison dans la longue chaîne linéaire formée par 18 atomes de carbone. Il pourrait de même exister 15 formes stéréoisomères de ces acides oléiques : ce seraient les acides élaïdiques.

Enfin à ces acides oléiques et élaïdiques se rattachent 15 acides stéaroliques dont quatre sont déjà connus.

(1) Ponzio, *Gazz. chim. ital.*, t. XXXIV, 1904, p. 77.

(2) Le Sueur, *Journ. chem. Soc.*, t. LXXXV, 1904, p. 1708.

(3) Arnaud et Posternak, *Comptes rendus*, t. 150, p. 1527.